3ᵉ Prix Meunier
1882

Prix Meunier
1882 (3)

G. Gratier

G. Gratier

Des azotates métalliques dans leurs applications à la pharmacie

L'azote, en se combinant avec l'oxygène, donne un certain nombre de corps dont le plus important est l'acide azotique. Ce produit peut se présenter anhydre ou hydraté ; mais sous le 1er état, ce n'est pas un véritable acide ; il prend dans ce cas le nom d'anhydride, car il ne peut s'unir aux bases qu'après s'être combiné à l'eau. L'acide azotique peut se présenter sous divers états quand il est hydraté. L'anhydride azotique, combiné avec une molécule d'eau, donne l'acide monohydraté $AzO^{5}.HO$ que l'on obtient en traitant l'azotate de potasse ou de soude par l'acide sulfurique concentré. Cet acide que l'on débarrasse des vapeurs nitreuses qu'il contient toujours après sa préparation en le distillant avec un peu d'urée demande à être conservé à l'abri de la lumière ; mais il est peu employé en pharmacie. On se sert le plus souvent de l'acide tétrahydraté, $AzO^{5}.4HO$, à 1,42 de densité. Ce produit est obtenu en grand dans le commerce.

L'acide azotique, en se combinant avec les bases, donne un très-grand nombre d'azotates dont beaucoup ont reçu des applications en pharmacie. On reconnaîtra ces sels aux caractères suivants :

Les azotates sont tous solubles dans l'eau. Si on les projette sur des charbons incandescents, ils fusent, c'est-à-dire que la grande quantité d'oxygène qu'ils renferment, en se dégageant à haute température, active la combustion du charbon. Les chlorates, comme les azotates, fusent également ; mais il sera facile de distinguer ces deux classes de sels. Un azotate en solution, traité dans un tube de verre par un mélange de tournure de cuivre et d'acide sulfurique concentré, dégagera des vapeurs rutilantes. Ce dégagement aura lieu à froid si la solution est concentrée ; en tout cas, il suffira de chauffer pour le provoquer. Quand la quantité d'azotate est très-faible les vapeurs rutilantes se voient mal ; mais en regardant le tube par en haut elles apparaîtront mieux, l'épaisseur étant plus grande. Un moyen qui peut permettre de découvrir des quantités très-faibles d'acide azotique ou d'un azotate consiste à faire une pâte avec du sulfate de protoxyde de fer bien pur et de l'acide

sulfurique. Quand le mélange est bien refroidi on y ajoute quelques gouttes du liquide qui est supposé contenir l'azotate. On obtiendra dans ce cas une coloration brun rougeâtre due à la peroxydation du sel de fer. Pour que la réaction réussisse bien il faut avoir soin d'éviter l'élévation de température.

Un caractère extrêmement sensible pour découvrir des traces d'acide azotique ou d'un azotate, consiste dans l'emploi de la brucine. Quand l'acide est combiné à une base, il suffit d'ajouter un peu d'acide sulfurique pour le mettre en liberté. On obtient alors une coloration rouge intense. Quand on a de l'acide libre, on peut souvent se fonder sur ce fait, que l'acide azotique ne dissout pas l'or, mais que par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur la dissolution se fait au bout de quelques instants. Il suffit donc d'ajouter une feuille d'or dans le liquide qui est supposé contenir l'acide azotique. Versant ensuite qq. gouttes d'acide chlorhydrique. si la dissolution se fait, on en conclura à la présence de l'acide azotique.

Nous allons passer en revue les principaux azotates en tenant compte de leurs applications à la pharmacie.

Azotate de potasse $KO.AzO^5$. L'azotate de potasse est un sel blanc, inodore, à saveur fraîche et salée. Il est soluble dans l'eau, beaucoup plus à chaud qu'à froid et il se dépose de sa dissolution chaude sous la forme de prismes cannelés, caractéristiques de ce sel. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose avec dégagement d'oxygène et de vapeurs rutilantes.

L'azotate de potasse, grâce à la grande quantité d'oxygène qu'il renferme est un corps très oxydant. Ces propriétés sont utilisées journellement soit en chimie, soit en pharmacie. Il sert à la purification du bismuth, de l'antimoine etc. Chauffé avec ces corps impurs, il oxyde les matières étrangères qui se séparent sous la forme de scories.

L'azotate de potasse présentera tous les caractères des azotates et des sels de potasse. Il dégagera des vapeurs rutilantes avec le cuivre et l'acide sulfurique, déflagrera sur des charbons ardents etc. Il ne devra pas précipiter par l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque, ce qui serait l'indice de métaux étrangers.

Il précipitera avec l'acide tartrique ou le tartrate acide de soude, en solution suffisamment concentrée, avec le sulfate d'alumine (précipité d'alun); avec le bichlorure de platine, il donnera un précipité de chloroplatinate de potasse: $PtCl^2 KCl$; avec l'acide picrique, un précipité de picrate de potasse pouvant détoner

quand il est amené à l'état de siccité ; au spectroscope, on aura les raies caractéristiques du potassium etc.

Le commerce fournit l'azotate de potasse à un assez grand état de pureté. Pour les besoins de la pharmacie on le purifiera en lui faisant subir une ou deux cristallisations.

L'azotate de potasse entre dans la préparation d'un ~~cinquand~~ certain nombre de médicaments. On l'emploie d'abord pur à la dose de quelques grammes, comme diurétique ; mais il faut surveiller son action. car il est toxique à la dose de 10 à 12 gr. Il est à remarquer que les sels de potasse sont généralement toxiques ; et pour la plupart d'entre eux il y aurait grand avantage à les remplacer par les sels de soude correspondants, car le sodium est un corps normal à l'économie.

L'azotate de potasse entre dans la poudre diurétique, qui comprend en outre des poudres de réglisse, de guimauve, de gomme arabique. Il fait partie de la poudre de Dower qui doit surtout son activité à l'extrait sec d'opium et à la poudre d'ipécacuanha qu'elle renferme.

Ce corps est utilisé pour la préparation du papier nitré, que l'on obtient en immergeant des feuilles de papier sans colle dans une solution saturée du sel et faisant sécher ; il sert à rendre combustibles les cigarettes médicamenteuses, que l'on prépare ordinairement avec les feuilles des solanées vireuses ; les moxas, les clous fumants etc.

Azotate de soude. — NaO, AzO^5. — L'azotate de soude se rapproche beaucoup par toutes ses propriétés de l'azotate de potasse ; il est, du reste, peu employé en pharmacie. Il sert à préparer économiquement l'acide azotique monohydraté, d'abord parce qu'il est à plus bas prix que l'azotate de potasse, et ensuite parce que l'équivalent du sodium est moins élevé que celui du potassium.

Il offrira les caractères des azotates et des sels de soude. Il précipitera en blanc avec le biméta-antimoniate de potasse récemment préparé. Ce sel se rencontre en abondance au Chili.

Azotate d'ammoniaque — AzH^4O, AzO^5. —

L'azotate d'ammoniaque est un sel blanc, très soluble dans l'eau. Soumis à l'action de la chaleur, il fond d'abord dans

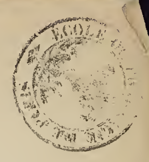
son eau de cristallisation. Si l'on continue à chauffer, on voit bientôt se dégager des bulles gazeuses, et à la fin de l'opération il ne reste plus rien dans la cornue. Ce sel se décompose en protoxyde d'azote et en eau, sans laisser aucun résidu.

Ce sel s'obtient facilement en saturant une portion de l'acide azotique par de l'ammoniaque et faisant cristalliser.

L'azotate d'ammoniaque sert en pharmacie à préparer le protoxyde d'azote, autrefois nommé gaz hilarant parce qu'on prétendait qu'après l'avoir respiré il produisait une sorte d'ivresse et des rires agréables. Ce corps est employé aujourd'hui comme anesthésique; il est surtout usité par les dentistes. M. Paul Bert a montré qu'en le faisant respirer au patient, mélangé d'air et sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, on pouvait s'en servir pour des opérations de longue haleine; mais il faut dans ce cas un appareil spécial, c'est pourquoi le procédé ne s'est pas encore généralisé. L'azotate d'ammoniaque devant servir à préparer le protoxyde d'azote doit être parfaitement pur, car on pourrait obtenir un gaz mélangé de produits étrangers, d'oxydes supérieurs de l'azote, ce qui occasionnerait de graves désordres dans l'économie. Il faut rapporter à l'impureté du gaz les accidents qui survinrent dans les premières expériences qui furent faites à cet égard.

Même avec de l'azotate d'ammoniaque pur on pourrait obtenir un produit dangereux si l'on n'apportait certaines précautions dans la préparation. Il faut chauffer lentement le sel sans quoi il pourrait se former à haute température du bioxyde d'azote, corps qui se transforme à l'air en acide hypoazotique, qui est éminemment toxique.

L'azotate d'ammoniaque produit un froid considérable quand on le dissout dans l'eau. C'est pourquoi on l'emploie pour fabriquer de la glace artificielle. M. Roselli a imaginé un petit appareil pouvant rendre de grands services dans les pharmacies de province. Il se compose d'un réservoir dans lequel on place plusieurs cylindres en métal mince (fer blanc) où l'on met l'eau à congeler. On place autour de ces cylindres une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque; on ajoute l'eau nécessaire et l'on adapte à l'appareil une espèce de couvercle fermant le tout. Il suffit alors d'imprimer un mouvement de rotation au



système au moyen d'une manivelle, et en très peu de temps, par suite du froid produit par la dissolution de l'azotate d'ammoniaque dans l'eau, on obtient des cylindres de glace que l'on emboîte les uns dans les autres pour en faire un seul morceau.

L'azotate d'ammoniaque sera facile à caractériser. Il présentera les caractères de l'acide azotique et de l'ammoniaque. L'action de la chaleur sera déjà un excellent caractère. Chauffé avec un alcali, potasse ou soude p. ex. il dégagera un gaz bleuissant énergiquement le tournesol.

Azotate de baryte. — L'azotate de baryte n'est guère employé en pharmacie, si ce n'est comme réactif ; il sert à caractériser les sulfates. Avec l'acide sulfurique ou un sulfate, il donne un précipité de sulfate de baryte. Celui-ci, calciné avec du charbon donnera du sulfure de baryum, qui humecté d'eau noircira une pièce d'argent.

Azotates de bismuth. — Il y a ici à considérer l'azotate neutre et le sous azotate. Ce dernier produit surtout est extrêmement important en pharmacie.

L'azotate neutre de bismuth a pour formule $BiO^3, 3AzO^5$. On l'obtient en faisant réagir l'acide azotique sur le bismuth. Pour l'usage de la pharmacie, il faut employer des produits aussi purs que possible. Avant de préparer ce sel, il sera de toute nécessité de purifier le bismuth du commerce, qui renferme toujours de l'arsenic. Un grand nombre de méthodes ont été proposées pour purifier le bismuth. Dans la plupart des cas, on se propose de transformer l'arsenic en produits qui restent dans les scories et que l'on peut ensuite facilement séparer du métal purifié. Pour reconnaître l'arsenic, on a recours à l'appareil de Marsh, qui en décèlera les plus faibles quantités.

Ayant du bismuth pur, il sera facile de préparer les azotates. Pour obtenir l'azotate neutre, on traite le bismuth par l'acide azotique étendu d'eau. On termine la réaction et

chaud, et on concentre la liqueur de façon à ce qu'elle puisse fournir des cristaux par refroidissement.

L'azotate neutre de bismuth n'est pas employé tel quel, il sert à la préparation du sous-azotate. Pour obtenir ce dernier on dissout le sel neutre dans la plus petite quantité possible d'eau acidulée avec l'acide azotique et on verse le produit dans une grande quantité d'eau ; on obtient alors un précipité de sous-azotate que l'on lave par décantation. Il ne faut pas prolonger trop longtemps les lavages car la composition du produit changerait. Au reste le sous-nitrate de bismuth n'est pas un corps défini ; sa composition varie avec les procédés qui ont servi à l'obtenir. Les procédés proposés sont très nombreux ; mais il est indispensable, un procédé étant donné comme le meilleur, de le suivre toujours dans ses moindres détails, car un pharmacien doit s'attacher surtout à délivrer des médicaments de composition bien définie.

Les fabricants de produits chimiques ajoutent souvent de l'ammoniaque aux eaux-mères de la préparation du sous-nitrate de bismuth, pour obtenir un précipité qu'ils mélangent avec le sous-nitrate de bismuth ; mais c'est une véritable falsification.

Le sous-nitrate du commerce peut renfermer de l'arsenic, du plomb, en provenant de ce qu'on aura employé du Bismuth impur pour sa préparation. Il faudra toujours l'essayer à ce double point de vue ; l'arsenic se reconnaîtra au moyen de l'appareil de Marsh. Pour reconnaître le plomb, on pourra employer le procédé ordinaire de séparation de ces métaux. Le plomb, une fois séparé, sera décelé par exemple au moyen de l'acide sulfurique, qui donnera un précipité blanc insoluble, ou de l'iodure de potassium qui produira un précipité jaune etc.

Le sous-nitrate de bismuth, qui se présente sous la forme d'une poudre blanche, peut être sujet à de nombreuses falsifications. Les plus ordinaires sont le carbonate de chaux et le phosphate de chaux. Le produit pur devra se dissoudre sans effervescence dans les acides. Pour reconnaître la chaux, il suffira de précipiter le bismuth au moyen de l'hydrogène sulfuré par exemple, et dans la liqueur filtrée d'ajouter de l'oxalate d'ammoniaque. On aura un précipité

d'oxalate de chaux –

L'azotate de bismuth se reconnaîtra aux caractères des azotates et des sels de bismuth. Les sels de bismuth donnent avec l'hydrogène sulfuré un précipité brun-noir de sulfure de bismuth, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. La potasse, la soude, l'ammoniaque, donnent des précipités blancs, l'iodure de potassium un précipité brun soluble dans un excès de réactif ; les chromates alcalins, un précipité de chromate de bismuth comparable au chromate de plomb, mais s'en distinguant par sa solubilité dans la potasse. ~~et~~ Au chalumeau on obtiendra un globule de bismuth cassant. etc

Azotates de Mercure – ~~Le mercure ...~~ Il existe différents azotates de mercure : l'azotate de protoxyde, l'azotate de bioxyde et le sous-azotate.

L'azotate mercureux se prépare en traitant le mercure pur par l'acide azotique pur, le métal se trouvant en excès. La réaction terminée, on abandonne la liqueur à elle-même jusqu'au lendemain, et on trouve le vase tapissé de cristaux d'azotate. On les lave avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, on les sèche et les conserve.

Pour préparer le sous-azotate mercureux, ou turbith nitreux, il suffit de traiter l'azotate mercureux par de l'eau chaude ; il se précipite une poudre jaune que l'on recueille et que l'on sèche

L'azotate mercurique est corrosif. Ces sels (azotate mercureux et mercurique) servent à préparer un certain nombre de sels de mercure employés en pharmacie.

Le turbith nitreux est usité surtout en pommade –

Ces sels se reconnaîtront aux caractères des azotates et des sels de ~~bismuth~~ mercure. Les réactions du mercure sont différentes, suivant que le sel est à l'état de sel de protoxyde ou à l'état de sel de sesquioxyde.

Les sels de protoxyde donnent avec l'acide chlorhydrique un précipité blanc de protochlorure, noircissant par l'ammoniaque. Les sels de sesquioxyde ou de protoxyde donnent avec l'hydrogène sulfuré un précipité noir insoluble dans les sulfures alcalins, insoluble dans l'acide azotique bouillant, mais se dissolvant dans l'eau régale. La solution, ramenée par l'ammoniaque à un état légèrement acide, tache en blanc une lame de cuivre décapée, et la tache disparaît

par l'action de la chaleur. La potasse donne avec les sels de protoxyde un précipité noir ; un précipité jaune avec les sels de sesquioxyde. L'iodure de potassium donne avec les premiers un précipité verdâtre ; avec les seconds un précipité rouge vif soluble dans un excès de réactif etc. Si l'on verse de l'acide phosphoreux (corps réducteur) dans une dissolution d'un sel de mercure tout le mercure sera précipité à l'état métallique.

Azotate d'argent. L'acide azotique, en se combinant avec l'oxyde d'argent, donne l'azotate d'argent, $AgO.AzO^5$, sel d'une très-grande importance en pharmacie.

Ce sel est blanc, dense, sans odeur, mais possédant une saveur extrêmement caustique. Il est très soluble dans l'eau. Inaltérable à la lumière. Si les bouchons des flacons où on le conserve noircissent, cela tient à ce que le sel est réduit à l'état métallique par les poussières organiques qui flottent dans l'atmosphère. Il est décomposable par la chaleur à une température suffisamment élevée, et laisse comme résidu de l'argent métallique.

Pour le préparer, on emploie ordinairement l'alliage monétaire ; mais comme les monnaies d'argent contiennent du cuivre, il faut commencer par se débarrasser de ce métal. Pour obtenir de l'argent pur, il existe de nombreux procédés : l'un des plus en usage est celui-ci : On dissout l'alliage dans l'acide azotique et on évapore la solution à siccité dans une capsule de porcelaine. On chauffe ensuite jusqu'à fusion et on élève progressivement la température, mais sans atteindre le rouge sombre ; l'azotate de cuivre est décomposé et il ne laisse comme résidu que de l'oxyde noir de cuivre. Si l'on chauffait trop fort, on décomposerait aussi l'azotate d'argent ; alors pour savoir quand l'azotate de cuivre est décomposé, on prend un peu de la matière avec une baguette de verre et on plonge celle-ci dans un verre contenant de l'ammoniaque : il devra se développer du bleu céleste, s'il reste encore du cuivre. Quand l'opération est terminée, on laisse refroidir, on reprend par l'eau et on filtre. L'oxyde de cuivre reste sur le filtre ; il ne reste plus qu'à concentrer la liqueur pour obtenir des cristaux d'azotate d'argent. Ce sel ne cristallise bien qu'en présence d'une petite quantité d'acide azotique;

mais pour les usages pharmaceutiques, il faudra éviter avec grand soin de se servir d'azotate d'argent acide. L'azotate d'argent présentera tous les caractères des azotates et des sels d'argent ; avec l'acide chlorhydrique, on obtiendra un précipité blanc, caillebotté, noircissant rapidement à la lumière, insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque et l'hyposulfite de soude. (Le cyanure d'argent s'en distingue en ce qu'il est soluble dans l'acide azotique bouillant ; dans ce cas le cyanure d'argent subit une décomposition). Les ~~acide chromique~~ chromates alcalins donneront avec les sels d'argent un précipité de chromate d'argent rouge brique etc.

L'azotate d'argent est employé en pharmacie dans des collyres, qqf. des potions etc. Son principal emploi est l'usage qu'on en fait comme caustique. Dans ce cas, on se sert de l'azotate d'argent fondu, vulgairement appelé pierre infernale. Pour l'obtenir, on fond le sel cristallisé dans une capsule, et on le coule dans une lingotière de fonte plombaginée à l'intérieur. La couleur noire du produit provient de la réduction d'un peu d'argent qui se fait dans ce cas, surtout quand on ajoute un peu de graisse, comme on le fait ordinairement.

Ce produit présente un avantage, c'est que il n'est pas acide et il peut être employé pour les cautérisations. La pierre infernale est souvent falsifiée. Il arrive parfois qu'on se sert pour la préparer d'argent monétaire dont on n'a pas séparé le cuivre. La fraude sera toujours facile à déceler dans ce cas.

Caractères et classification des Insectes.

La classe des Insectes présente un nombre considérable d'espèces répandues sur toute la surface du globe. Parmi ces espèces, beaucoup sont utiles à l'homme ; mais un grand nombre sont nuisibles. Ces êtres présentent à l'étude des considérations très intéressantes tant au point de vue de leurs mœurs et de leur merveilleux instinct que de leur organisation toute particulière.

Les insectes n'ont pas de squelette. Chez ces animaux la peau se revêt d'une matière cornée qui donne attache aux muscles et qui protège leur corps. Leurs membres sont formés d'un certain nombre de pièces emboîtées les unes dans les autres et à l'intérieur desquelles se trouvent les muscles destinés à les faire mouvoir. Comme ces animaux sont très éloignés des vertébrés quant au point de vue de leur organisation, il est bien difficile de se faire une idée exacte de leur manière de vivre.

Le toucher doit être très rudimentaire chez ces animaux à cause de l'espèce de carapace qui la plupart du temps entoure leur corps.

Les yeux des insectes ne sont pas conformés comme ceux des animaux vertébrés ; on dit que ces yeux sont composés.

Le sens de l'odorat paraît très développé chez ces animaux, comme on le sait, ils sont quelquefois attirés de fort loin par les odeurs que d'autres animaux ne soupçonneraient pas à la même distance.

Le sang des insectes n'est pas comparable à celui des animaux supérieurs ; il est blanc et présente ~~quelques~~ des globules particuliers, qui n'ont pas de rapport avec les hématies. La tache rouge que l'on obtient en écrasant une mouche sur une feuille de papier n'est pas due au sang de l'animal, mais bien au pigment des yeux. La circulation du sang, chez les insectes, est réduite à une très grande simplicité : l'organe principal, qui remplit les fonctions d'un cœur est ce qu'on appelle le vaisseau dorsal. Le sang s'épanche au milieu des organes dans des sortes de lacunes puis il revient dans le vaisseau dorsal dans lequel il circule d'arrière en avant ; il se distribue à la tête et tombe de nouveau dans les lacunes précitées, pour suivre le même chemin.

La respiration chez les insectes se fait au moyen de stigmates qui sont placés sur les côtés du corps de l'animal ces stigmates se continuent avec des tubes appelés trachées, formés de deux membranes avec une sorte de spirale à l'intérieur. L'afflux de l'air à l'intérieur se fait par la contraction et la dilatation ~~des~~ du corps de l'animal.

Le système nerveux ch. ces animaux présente une constitution particulière. il est formé de ganglions qui se répètent de chaque côté du corps —